

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 399 072**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89109305.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A44C 27/00**

(22) Anmeldetag: 23.05.89

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.11.90 Patentblatt 90/48

(94) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BOCK & SCHUPP GMBH & CO. KG**  
Zifferblätterfabrik  
Steubenstrasse 21  
D-7530 Pforzheim(DE)

(72) Erfinder: **Bock, Jürgen**  
Hercyniastrasse 57c  
D-7530 Pforzheim(DE)

(74) Vertreter: **Trappenberg, Hans**  
Wendtstrasse 1  
D-7500 Karlsruhe 21(DE)

(54) **Schmuckstück.**

(57) Scheibenförmige metallische Schmuckstücke sollen preiswert, einfach zu bearbeiten und oberflächenhart sein, und sollen insbesondere brillante lichtoptische Effekte aufweisen.

Nach der Erfindung wird dies erreicht durch die Verwendung eines Einkristalls (1), auf den eine Schicht (2) aus chemisch andersartigem Material in extrem geringer Schichtdicke (a) zwischen 0,01  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  aufgebracht ist.

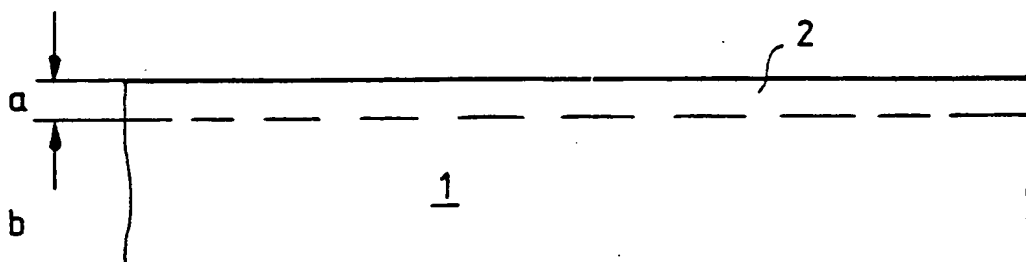


Fig.1

EP 0 399 072 A1

## Schmuckstück

Die Erfindung betrifft ein scheibenförmiges metallisches Schmuckstück (Bestandteil eines Schmuckstücks), auch Marke, Medaille, Zifferblatt, mit ein- oder beidseitiger Bearbeitung.

Derartige metallische scheibenförmige Schmuckstücke gehören zum festen Bestand der Schmuckindustrie. Sie werden sowohl als alleiniges Schmuckstück, beispielsweise als Ohrschmuck getragen, oder bilden Bestandteil einer Schmuckcreation, beispielsweise bei Colliers oder Armbketten. Die Oberfläche dieser metallischen scheibenförmigen Schmuckstücke wird hierbei auf vielerlei Art und Weise bearbeitet, wobei die Plättchen entweder plan, spiegelnd poliert oder auch an ihrer Oberfläche strukturiert sein können. Der Werkstoff für diese Plättchen reicht von Aluminium bis zu Edelmetallen. Die Edelmetalle, insbesondere Silber und Gold, werden im allgemeinen in ihrer Metallfarbe belassen. Für Aluminium hat sich das Eloxieren in den verschiedensten Farbtönen durchgesetzt. Gleiches gilt für die galvanische Bearbeitung von Titan. Bei spiegelnd bearbeiteten Oberflächen mit einer Rauhtiefe unter 1 my werden bevorzugt Metalle mit harten Oberflächen eingesetzt, im allgemeinen also oberflächenvergütete Metalle, um den Spiegelglanz möglichst lange zu erhalten. Derartige Hartstoffe, wie Carbide, Nitride, Boride und Silicide sind jedoch verhältnismäßig schwierig zu bearbeiten. Schmuckstücke aus diesen Materialien sind daher verhältnismäßig teuer und konnten sich gegenüber den zuvor erwähnten Metallen, insbesondere den preislich etwa gleichwertigen Edelmetallen, bisher als Schmuckstücke nicht durchsetzen. Spiegelnd bearbeitete Metalloberflächen mit einer Rauhtiefe unterhalb der oben angeführten Grenze von 1 my haben jedoch gerade für den Schmuckbereich sehr interessante optische Eigenschaften. Diese Eigenschaften, die sie zu begehrten Schmuckstücken machen, könnten dann auch noch durch eine weitere zusätzliche Oberflächenbearbeitung, beispielsweise Strukturieren oder Beschichten, um weitere optische Effekte zu erzielen, um einen weiteren interessanten beziehungsweise schmückenden Effekt bereichert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Material anzugeben, das

1. preiswert ist,
2. mit dem Metallfachmann gängigen Mitteln einfach zu bearbeiten ist,
3. oberflächenhart ist und
4. so bearbeitet werden kann, daß sich interessante lichtoptische Effekte erreichen lassen.

Nach der Erfindung ist dies gegeben durch einen scheibenförmigen, ebenen oder strukturierten Einkristall, der ein- oder beidseitig mit einer oder

mehreren wiederum gleichförmigen oder strukturierten chemisch andersartigen Schicht jeweils mit einer Schichtdicke von 0,01 my bis 2 my versehen ist.

Die Verwendung von Einkristallen scheint dem ersten Punkt der obigen Aufzählung - Preiswürdigkeit - zu widersprechen. Einkristalle haben jedoch nicht nur besondere Eigenschaften, die die weitere Behandlung dieser scheibenförmigen metallischen Schmuckstücke erleichtern und damit verbilligen, sondern sie werden zwischenzeitlich auch in sehr großen Mengen benötigt und daher großtechnisch und preiswert hergestellt. Im Gegensatz zu Viel- oder Polykristallen ist ein Einkristall ein kristalliner Körper, dessen Grundzellen nahezu parallel liegen und der keine Korngrenzen aufweist. Diese Eigenschaft kann man bei der Herstellung derartiger Schmuckstücke ausnutzen, indem die Ebene der scheibenförmigen Schmuckstücke in die Kristallebene gelegt wird. Daher wird auffallendes Licht stets in gewünschter Weise in gleicher Neigung reflektiert, während beim Vielkristall jedes Einzelkriställchen (Korn) das Licht in einer anderen Richtung reflektiert. Gewünschte spiegelnde Oberflächen lassen sich daher mit einem derartigen Einkristall viel einfacher und mit deutlich geringerer Rauhtiefe erreichen, als bei Vielkristallen beziehungsweise amorphen Metallen. Außerdem können bei derartigen Einkristallen durchaus Rauhtiefen im Nanobereich erreicht werden, bis etwa herunter zu 5 nm. Selbst aber Rauhtiefen, die deutlich über dieser Größe liegen, beispielsweise bei 200 nm, werden, des oben beschriebenen Effektes wegen, noch als einwandfrei spiegelnd erkannt. Der etwas größere Herstelleraufwand für Einkristalle wird daher bei der weiteren Bearbeitung wieder kompensiert und erbringt außerdem die erwünschten lichtoptischen Effekte, die bei polykristallinem Material nicht zu erreichen sind.

Wie bereits angeführt, wird der Preis dieses Materials auch dadurch gedrückt, daß derartige Einkristalle vorzugsweise aus Silicium in sehr großen Mengen benötigt werden und daß zudem diese "Silicium-wafer" bereits in Scheibenform vorliegen.

Da die parallel zueinander liegenden Ebenen einer derartigen Scheibe gleichzeitig auch die Kristallebenen bilden, können unschwer auch beide Seiten eines derartigen Silicium-wafers ohne Qualitätsverlust bearbeitet werden.

Weiter ist es auch möglich, diese scheibenförmigen Einkristalle mit einem Fachmann auf diesem Gebiet gängigen Verfahren zu strukturieren. Auch diese Verfahren werden, da sie zur Herstellung von elektronischen Bauelementen benötigt werden, be-

reits großtechnisch angewandt, sind also nicht nur bekannt und geläufig, sondern auch, insbesondere bei der Anwendung in größeren Stückzahlen, billig.

Bereits diese spiegelnden scheibenförmigen Einkristalle weisen schon einen sehr hohen Schmuckwert auf. Dieser Schmuckwert wird nach der Erfindung noch dadurch erhöht, daß die Einkristalle ein- oder beidseitig mit einer oder mehreren wiederum gleichförmigen oder strukturierten chemisch andersartigen Schicht jeweils mit einer Schichtdicke von 0,01 my bis 2 my versehen werden. Aus der Theorie ist bekannt, daß extrem dünne Schichten, unterhalb einer Schichtdicke von 2 my besondere Eigenschaften aufweisen. Dies dürfte mit einer starken Zunahme des Brechungsquotienten mit abnehmender Schichtdicke bei gleichzeitiger Abnahme des Absorptionskoeffizienten zusammenhängen. Durch Vielfachreflektionen sowohl an der Oberfläche wie auch nach der durchscheinenden dünnen Schicht an der Kristallebene ergeben sich Interferenzen, die bemerkenswerte optische Reflekte hervorbringen. Jedenfalls zeigen derart extrem dünne Schichten besondere optische Eigenschaften, die sie zur Verarbeitung zu Schmuckstücken geeignet erscheinen lassen. Untersuchungen zeigten, daß Dicken dieser Schichten von 0,050 bis etwa 2 my bei Tageslichteinfall mit einer gemittelten Wellenlänge von 0,545 my unterschiedliche Farben von tief metallisch dunkel-blau bis dunkelrot über sämtliche Spektralfarben hinweg ergeben. Es ist daher durch Beeinflussung der Schichtdicke unschwer möglich, die jeweils gewünschte Farbe des scheibenförmigen metallischen Schmuckstücks zu bestimmen. Diese eindeutige Farbe wird selbstverständlich nur dann erreicht, wenn der Untergrund eine entsprechend geringe Rauhtiefe aufweist, wie dies, oben bereits beschrieben, bei Einkristallen möglich ist. Die Rauhtiefe sollte also stets eine Zehnerpotenz geringer sein, als die Schichtdicke, die die für das menschliche Auge erkennbare Farbe des Metalls bewirken soll.

Die chemisch andere Schicht, die nach der Erfindung auf den polierten Einkristall aufzubringen ist, kann in erfindungsgemäßer Weise aus einem Metall oder aus einer Metallverbindung sein. Auf jeden Fall soll das Metall (die Metallverbindung) einen hohen komplexen Brechungsquotienten aufweisen, was im allgemeinen für die oben bereits erwähnten Hartstoffe - Carbide, Nitride, Boride und Silicide - zutrifft. Zutreffend ist dies auch für Halbleiter, in diesem Falle also insbesondere Silicium. Bei den Metallverbindungen werden wiederum solche Verbindungen bevorzugt, die harte Oberflächen ergeben, also insbesondere Verbindungen mit Stickstoff, Sauerstoff, Bor und Kohlenstoff. Auch hier spielt jedoch die preiswerte Herstellung wieder eine Rolle, weshalb in erfindungsgemäßer Weise

bevorzugt Sauerstoff oder Stickstoff als Verbindungspartner gewählt wird. Eine sehr einfache und damit preiswerte Herstellung dieser chemisch andersartigen Schicht wird dadurch erreicht, daß direkt der Einkristall ein- oder beidseitig oxidiert beziehungsweise nitriert wird. Bei den bekannten Verfahren, beispielsweise bei der Behandlung in Durchgangsofen, kann die Eindringtiefe des Sauerstoffs beziehungsweise des Stickstoffs sehr genau gesteuert werden, und damit selbstverständlich auch die für die Farbgebung maßgebliche Dicke dieser Schicht. Selbstverständlich ist es auch möglich, diese chemisch andersartige Schicht nach dem Chemical-Vapour-Deposition-Verfahren (CVD; LPCVD; PECVD; NPCVD) aufzubringen. Durchaus können auch beide Verfahren kombiniert angewendet werden, indem also beispielsweise der Einkristall oxidiert, so dann vorzugsweise im Ätzverfahren strukturiert und anschließend mit einer weiteren Schicht belegt wird, wobei diese weitere Schicht ebenfalls strukturiert sein oder nur bestimmte Flächen des scheibenförmigen Einkristalls bedecken kann. Möglich ist es auch, das Oxidierungs- und Nitrierungsverfahren nacheinander anzuwenden, wobei beispielsweise nach dem Oxidieren die Oxidschicht teilweise entfernt und sodann die nunmehr freiliegenden Siliciumschichten nitriert werden. Durchaus ist es auch möglich, die bearbeiteten Scheiben noch zusätzlich mit üblichen Schichten zu belegen beziehungsweise zu bedrucken, oder in Vertiefungen Edelmetall einzubringen. Es versteht sich von selbst, daß die Scheiben auf diese Art und Weise auch mit Erhebungen versehen werden können.

Durch Kombination all dieser Verfahren ist es durchaus möglich, besondere optische Effekte zu erreichen, die mit normalen Oberflächenbearbeitungen nicht zu erzielen sind. So können Erhöhungen oder Vertiefungen vorgetäuscht werden, es können Hologramme auf derartigen Oberflächen angebracht werden und es ist auch möglich, all diese verschiedenen Oberflächen noch in den unterschiedlichsten Farben zu gestalten.

Zu erwähnen ist noch, daß auch der an Stelle drei der obigen Aufstellung erwähnte Wunsch nach einer harten, kratzfesten Oberfläche durch das Nitrieren oder Oxidieren der Oberflächen auf einfachste Weise zu erfüllen ist, da sich damit Härten erreichen lassen, die oberhalb einer Ritzhärte (nach Martens) von 8 liegen.

Insgesamt ergibt sich damit ein scheibenförmiges metallisches Schmuckstück, das preiswert herzustellen und von einem Fachmann auf diesem Gebiet mit gängigen Mitteln einfach zu bearbeiten ist, das oberflächenhart und damit kratzfest ist und das die für ein Schmuckstück notwendigen und erwünschten, bisher nicht gekannten lichtoptische Effekte aufweist.

Auf der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele des Erfindungsgegenstandes schematisch dargestellt und zwar zeigen

Fig. 1 einen Einkristall mit oxidierter Oberfläche,

Fig. 2 einen Einkristall mit aufgebracht Schicht und die

Fig. 3 und 4 eine Kombination dieser Verfahren nach Fig. 1 und 2.

Ein aus Silicium bestehender Einkristall (1) ist durch Oxidation mit einer Oxidationsschicht (2) versehen. Diese Oxidationsschicht (2) weist eine Dicke (a) von 0,01 my bis 2 my auf, wodurch sich die in der Beschreibung dargelegten optischen Effekte beziehungsweise die Farbgebung der Einkristallscheibe ergeben. Die Dicke (b) dieser Einkristallscheibe beträgt im Durchschnitt etwa 500 my. Die Oxidationsschicht (2) bewirkt außerdem eine sehr hohe Oberflächenhärte, sodaß diese metallische Scheibe auch sehr kratzfest ist.

In der Darstellung nach Fig. 2 ist auf die zuvor polierte Einkristallscheibe (1) vorzugsweise im Wege des Chemical-Vapour-Deposition-Verfahrens eine Metallschicht beziehungsweise eine Metallverbindingsschicht, wiederum in der Dicke (a) zwischen 0,01 my und 2 my aufgebracht. Diese Schicht wird in aller Regel auch geringfügig in das Silicium-Einkristall eindiffundieren, sich also fest mit dem Einkristall verbinden. Auch hier ergibt sich durch diese aufgebrachte Schicht (3) neben der besonderen Farbwirkung eine Oberflächenhärtung.

In der Darstellung nach Fig. 3 wurde der Silicium-Einkristall erst im Ätzverfahren mit einer Vertiefung versehen und sodann, wie in Fig. 1 dargestellt, oxidiert. In die verbleibende Vertiefung (4) ist eine weitere Metall- beziehungsweise Metallverbindingsschicht (5) eingebracht, sodaß sich diese Schicht farblich von der umgebenden Scheibenfläche abhebt. Auch hier liegt die Schichtdicke (a) zwischen 0,01 und 2 my, ebenso wie die Schichtdicke (c) der aufgebrachten Schicht. Der geringstmögliche Abstand (d) zwischen den Kanten der Vertiefung beträgt, bedingt durch das anzuwendende Ätzverfahren, 2 my.

Eine Umkehrung des Verfahrens wird in Fig. 4 gezeigt, wo zuerst die Scheibe so geätzt wird, daß Erhebungen (5) stehenbleiben, die nun beispielsweise nitriert werden können, während die Umgebung hiervon oxidiert wird. Hierbei ergeben sich selbstverständlich auch wieder unterschiedliche Farbeffekte, die diese Erhebungen deutlich hervortreten lassen.

Hervorzuheben ist noch, daß sich bei diesem anisotropen Material weitere optische Effekte durch unterschiedliche Lichteinfallswinkel ergeben.

1. Scheibenförmiges metallisches Schmuckstück (Bestandteil eines Schmuckstücks), auch Marke, Medaille, Zifferblatt, mit ein- oder beidseitiger Bearbeitung

gekennzeichnet

durch einen scheibenförmigen ebenen oder strukturierten Einkristall (1), der ein- oder beidseitig mit einer oder mehreren wiederum gleichförmigen oder strukturierten chemisch andersartigen Schicht (2,3) jeweils mit einer Schichtdicke (a,c) von 0,01 my bis 2 my versehen ist.

2. Schmuckstück nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die chemisch andersartige Schicht (2,3) aus einem Metall oder aus einer Metallverbindung ist.

3. Schmuckstück nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Metall (die Metallverbindung) einen hohen komplexen Brechungsquotienten aufweist.

4. Schmuckstück nach Anspruch 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Metall (die Metallverbindung) ein Halbleiter ist.

5. Schmuckstück nach Anspruch 2 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Verbindungspartner Sauerstoff oder Stickstoff ist.

6. Schmuckstück nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Metallverbindingsschicht eine oberflächige Oxid- oder Nitridschicht des Einkristalls (1) ist.

7. Schmuckstück nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß die chemisch andersartige Schicht nach dem Chemical-Vapour-Deposition-Verfahren (CVD; LPVCD; PECVD; MPCVD) aufgebracht ist.

## Ansprüche

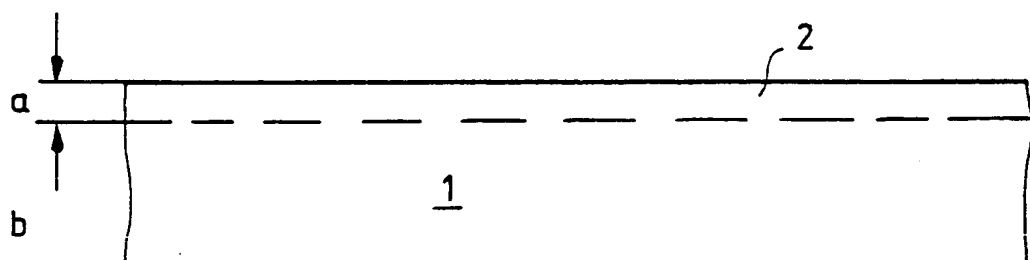


Fig. 1

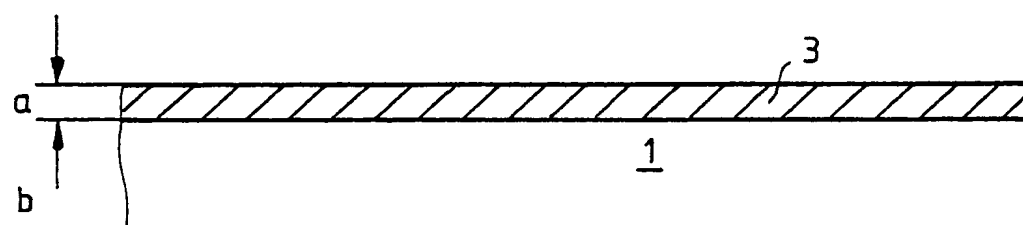


Fig. 2

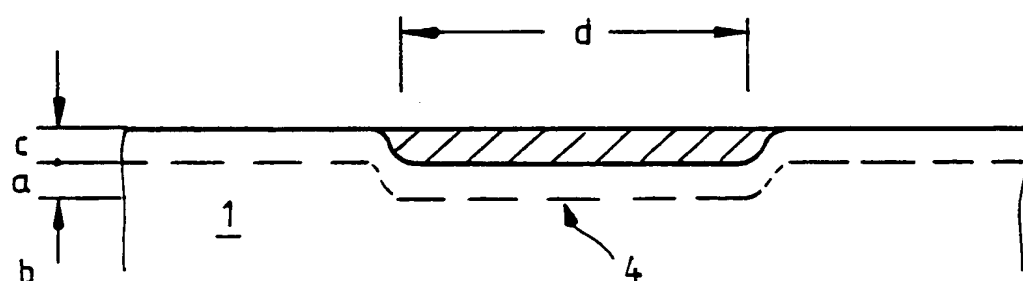


Fig. 3

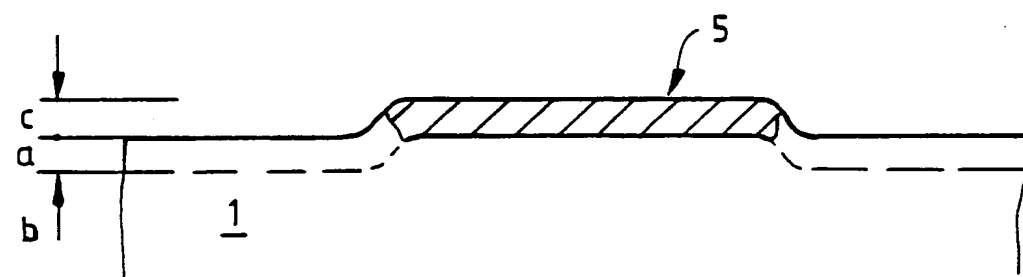


Fig. 4

Neu eingereicht / Newly filed  
Nouvellement déposé



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 9305

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2547775 (METALEM SA) * Seite 1, Zeile 16 - Seite 8, Zeile 31; Ansprüche 1-21 *	1-7	A44C27/00
X	US-A-4490440 (W. L. REBER) * das ganze Dokument *	1-4, 7	
A	US-A-3412575 (CH. FELDMAN)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			A44C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06 FEBRUAR 1990	
		Prüfer GARNIER F.M.A.C.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0400)